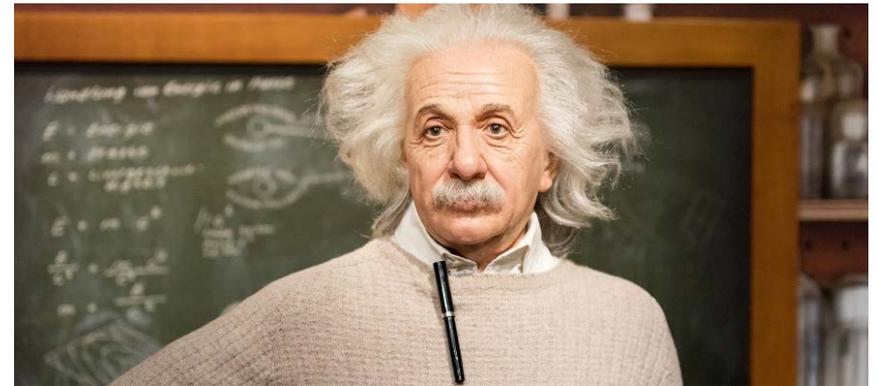
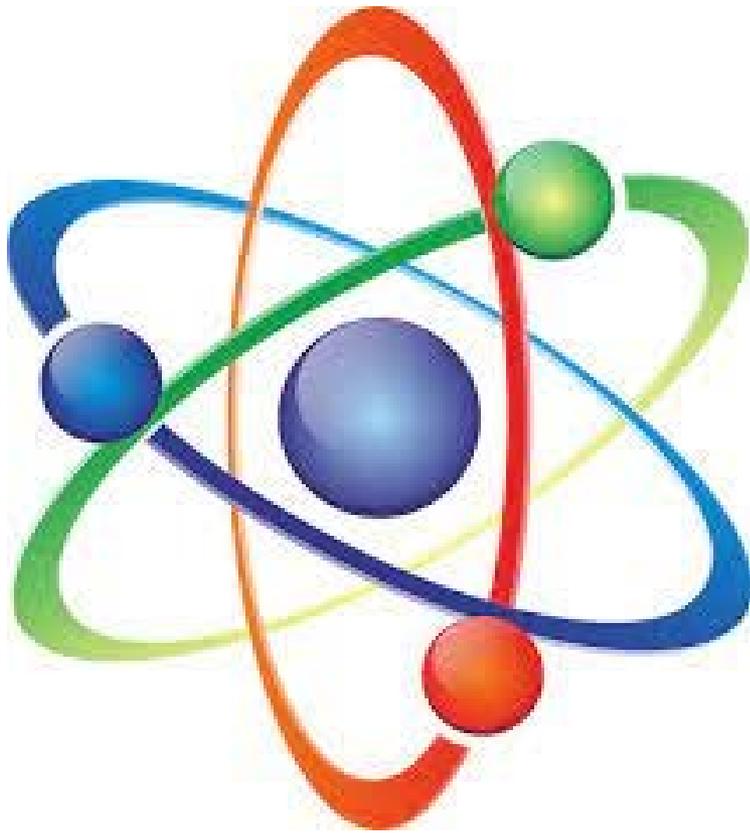
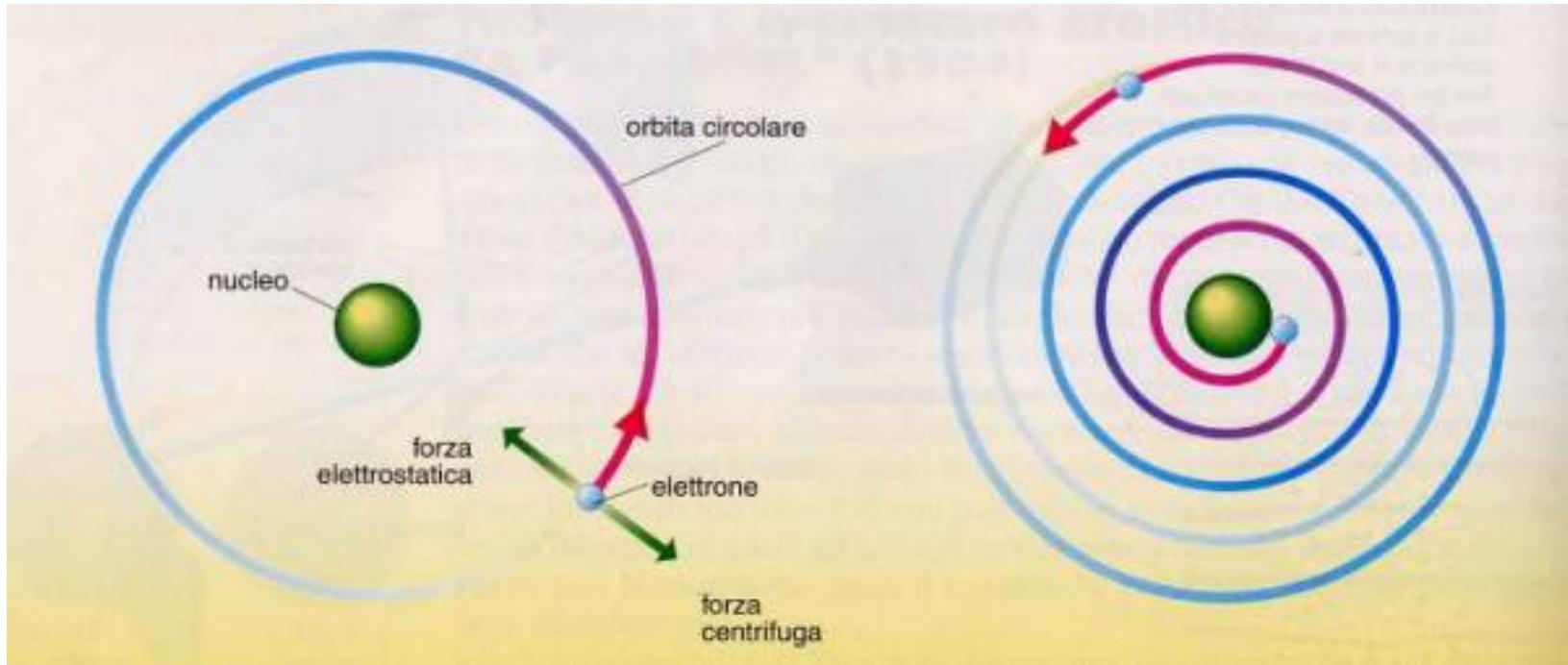


La Teoria dei Quanti e la Struttura Elettronica degli Atomi



Dalla fisica classica alla teoria dei quanti

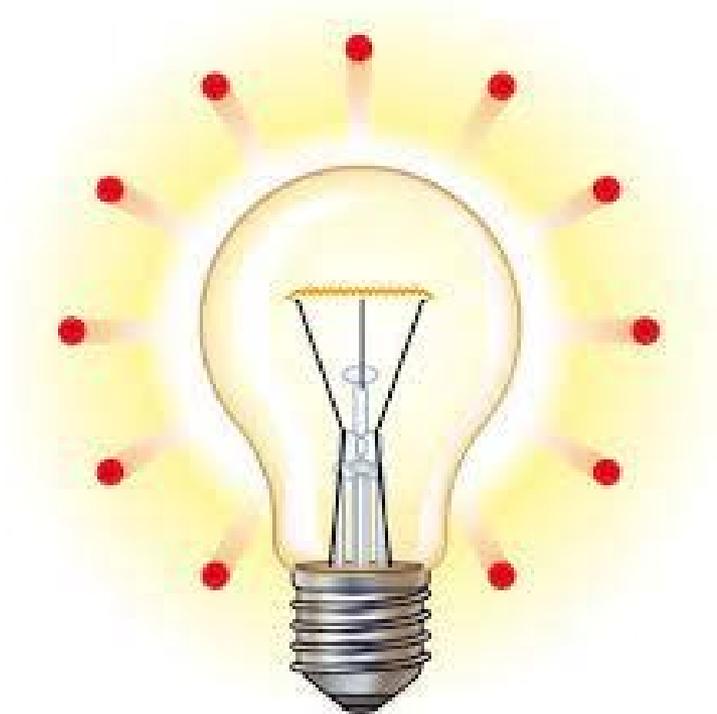


Il modello di Rutherford presentava tuttavia gravi difetti in quanto **gli elettroni che ruotano intorno al nucleo dovrebbero perdere energia cinetica sotto forma di emissione di radiazione elettromagnetica**, come previsto dalle leggi dell'elettrodinamica, finendo per cadere sul nucleo. **Inoltre gli atomi, in opportune condizioni, sono in grado di emettere e assorbire radiazione elettromagnetica secondo modalità che il modello planetario di Rutherford non era in grado di giustificare.**

Fu pertanto necessario introdurre un nuovo modello atomico. Ma prima di parlarne è necessario affrontare, sia pur brevemente, il problema della natura della radiazione elettromagnetica e dei fenomeni di interazione che essa manifesta con la materia.

La natura della luce

CORPUSCOLARE



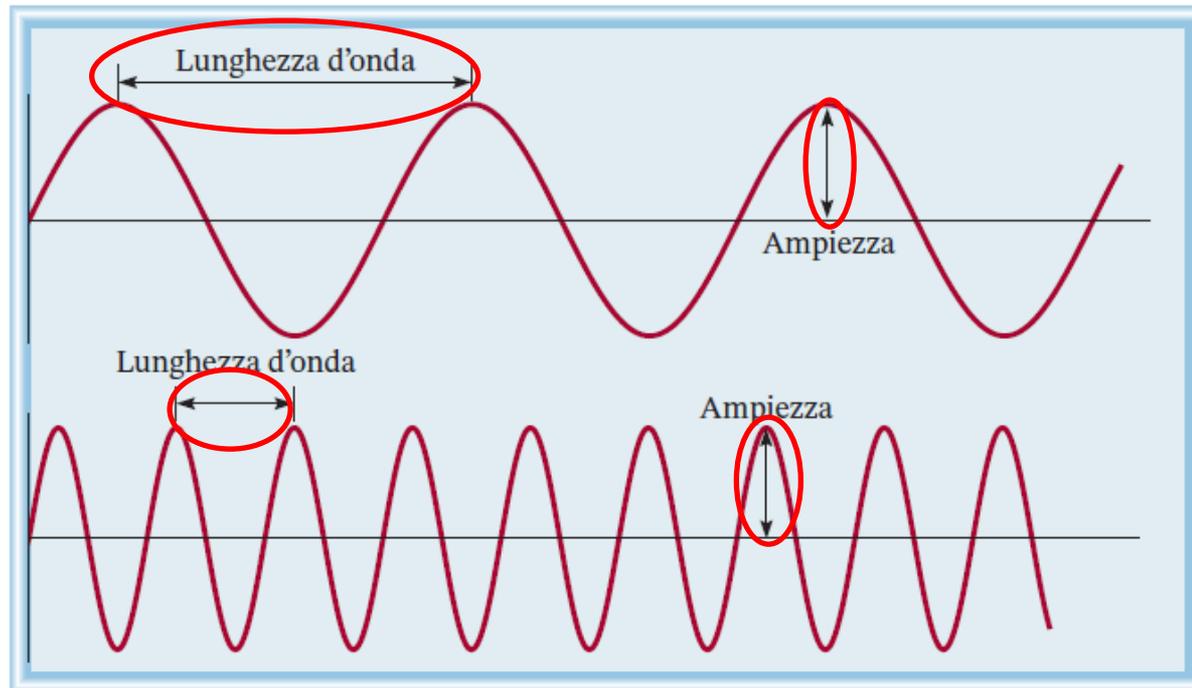
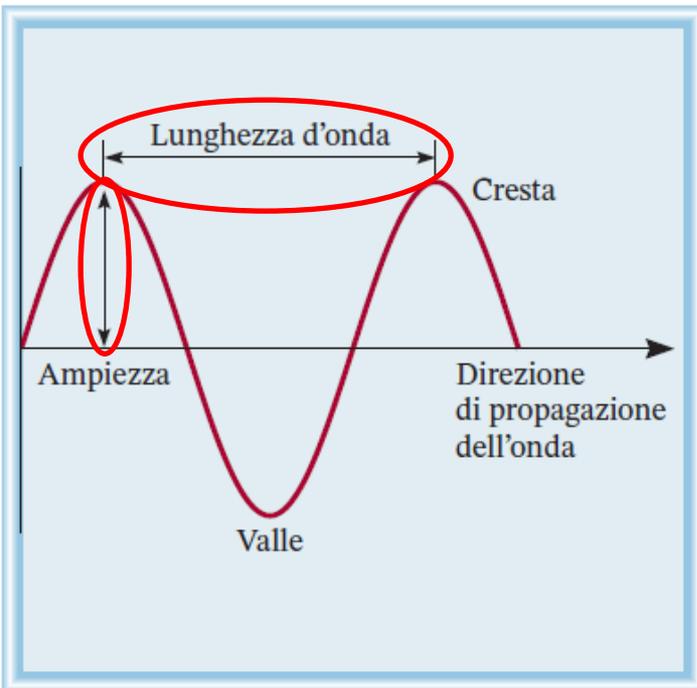
Newton (1704)

ONDULATORIA



Huygens (1670)

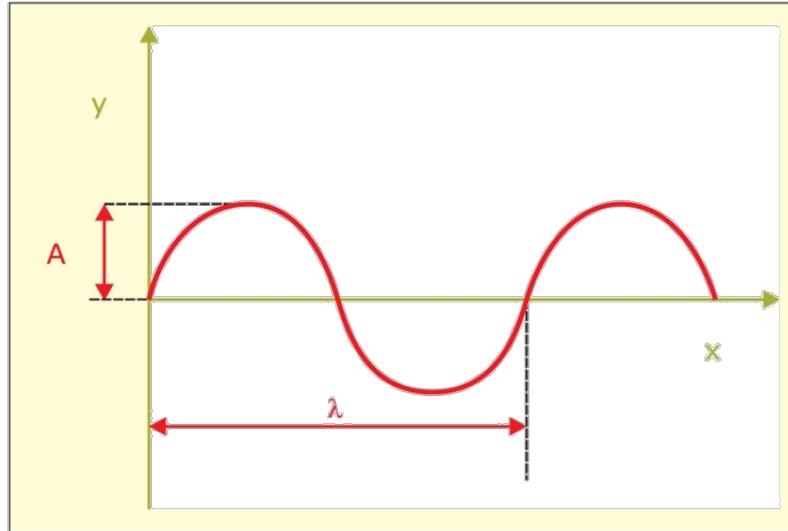
Proprietà delle Onde



Lunghezza d'onda (λ) è la distanza tra due punti identici su due onde successive

Ampiezza è la distanza verticale esistente tra la linea mediana dell'onda ed il suo punto di picco

Proprietà delle Onde



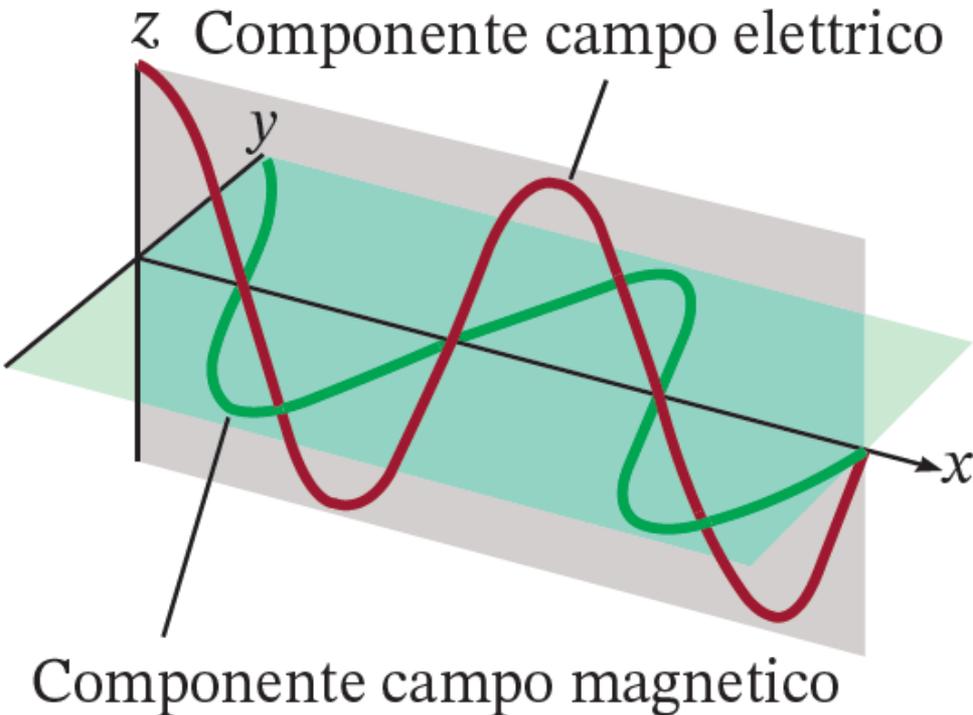
$$\lambda = c/v$$

(c =velocità dell'onda)

Grandezze caratteristiche di un' onda elettromagnetica.

- λ **Lunghezza d'onda:** rappresenta la distanza tra due minimi o due massimi (unità di lunghezza: m, cm, nm, Å, ...)
- ν **Frequenza:** cicli al secondo, rappresenta nell'unità di tempo il numero di vibrazioni di un' onda di lunghezza d'onda λ (unità di tempo⁻¹: sec⁻¹, Hz)
- A** **Ampiezza:** rappresenta l'altezza di una cresta ed è indicativa dell'intensità dell'onda

Maxwell (1873) propose di considerare **la luce visibile composta da onde elettromagnetiche.**



La radiazione Elettromagnetica consiste nell'emissione e nella trasmissione di energia sotto forma di onde elettromagnetiche.

Le due componenti hanno la stessa λ , ν ma vibrano su due piani mutuamente perpendicolari

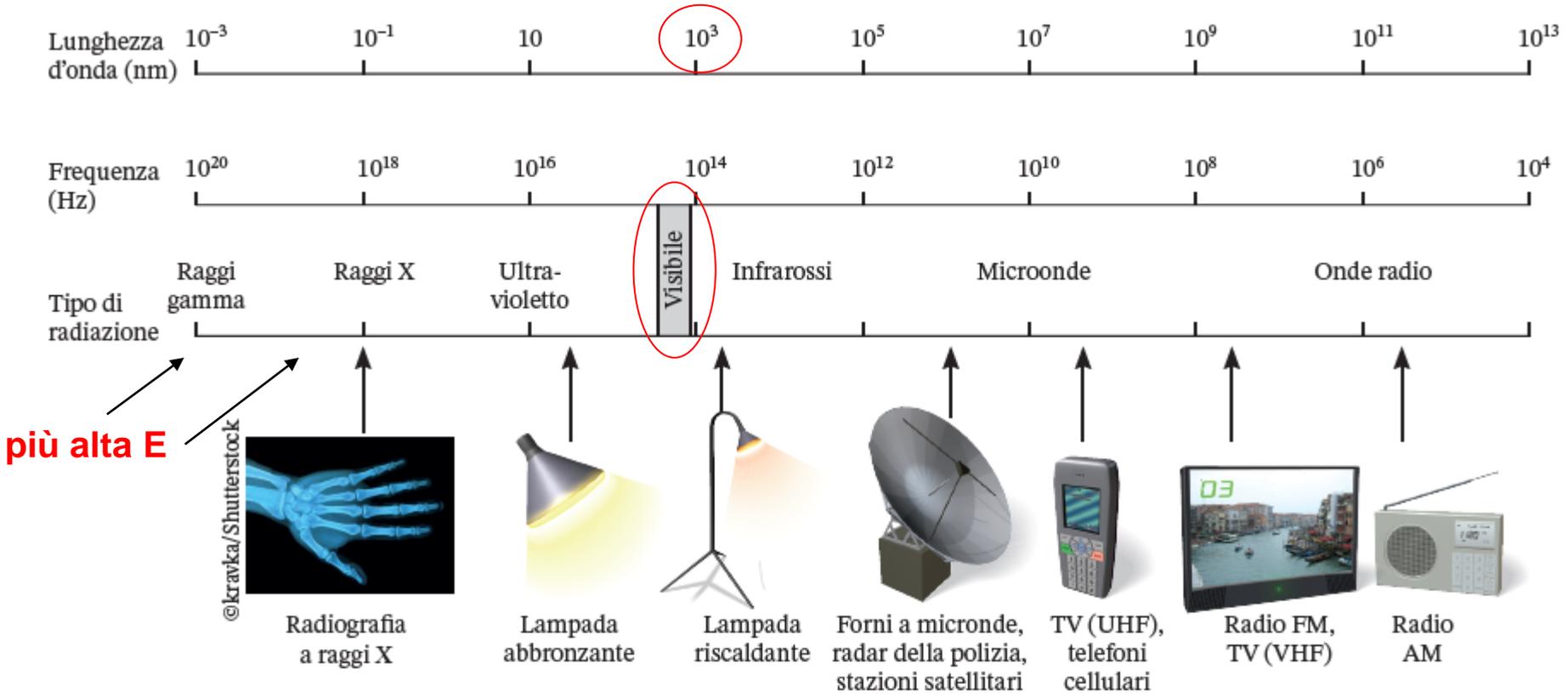
Velocità della luce (c) nel vuoto = 3.00×10^8 m/s

Per **tutte** le radiazioni elettromagnetiche

$$\lambda \times \nu = c$$

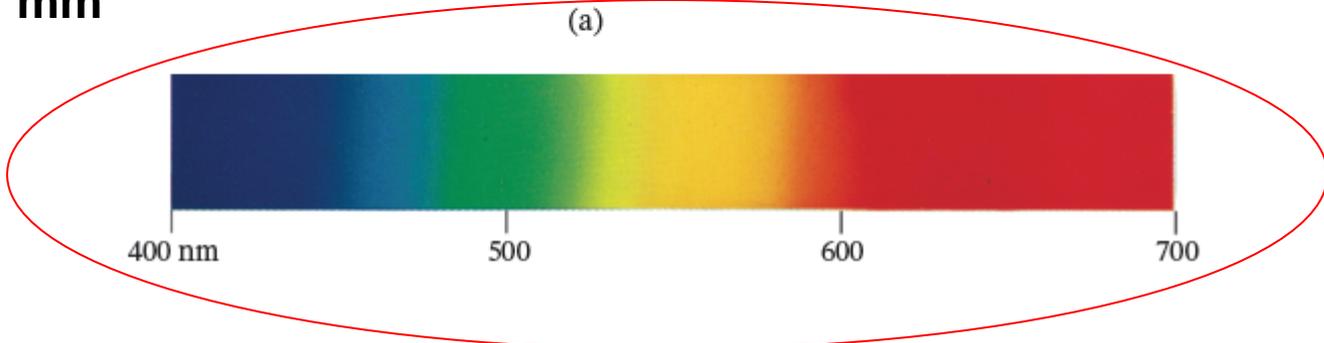
Le onde elettromagnetiche

Tutte le fonti di energia emettono e trasferiscono questa energia (radiazione) sottoforma di onde elettromagnetiche



più alta E

$10^3 \text{ nm} = 0,001 \text{ mm}$



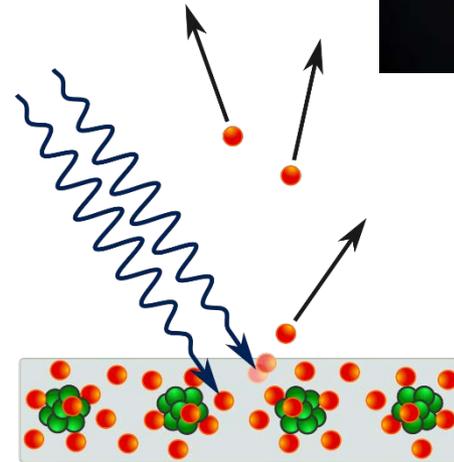
Dalla fisica classica alla teoria dei quanti

Alcuni fenomeni non potevano essere interpretati dai modelli fisici classici

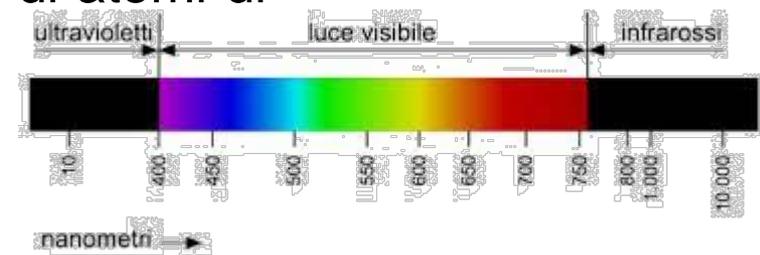
❖ la radiazione del corpo nero: l'emissione delle luce da parte di un corpo caldo



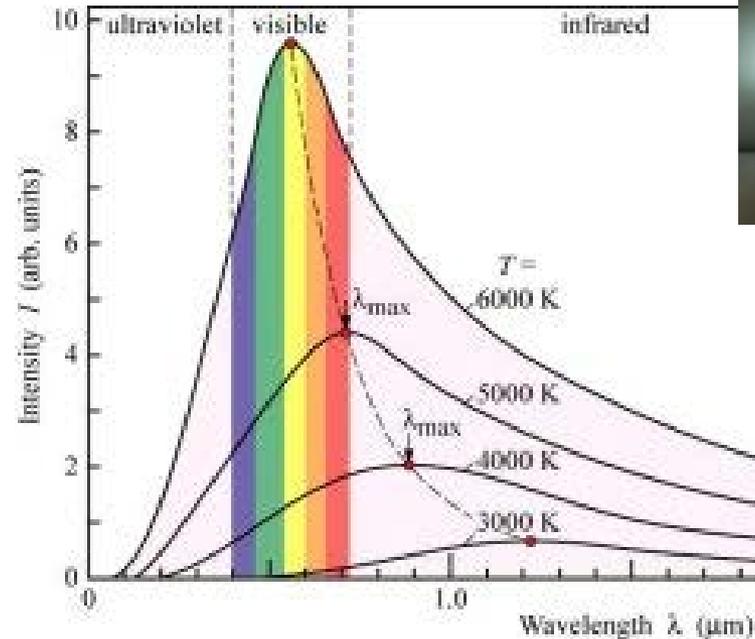
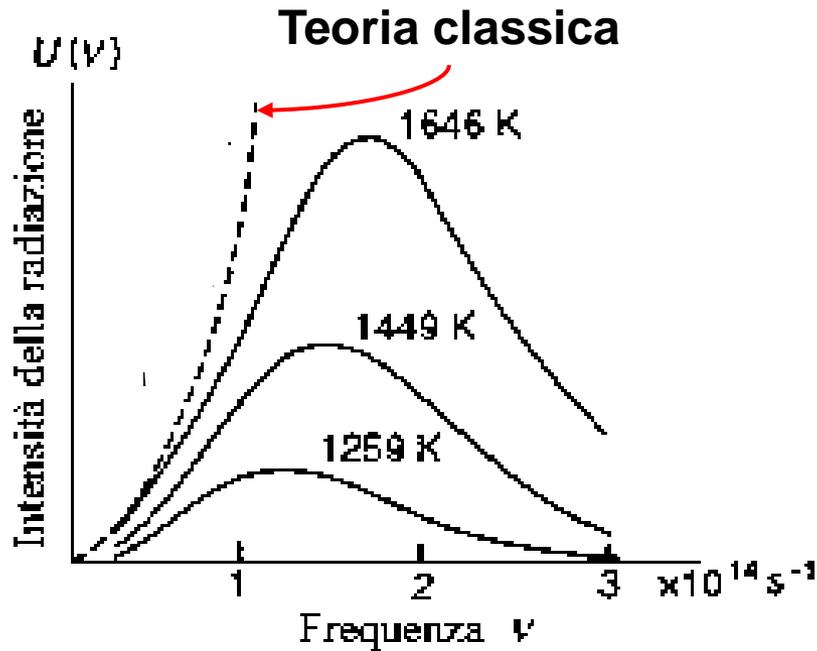
❖ l'effetto fotoelettrico: l'emissione di elettroni da superfici metalliche sulle quali incide la luce



❖ lo spettro di emissione della luce da parte di atomi di gas eccitati elettronicamente



Teoria dei quanti di Planck e la «radiazione del corpo nero»



Spettro di emissione, intensità della radiazione in funzione della frequenza alla diverse T

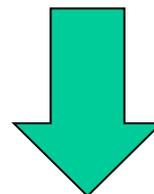
La teoria dell'elettromagnetismo non riusciva a spiegare l'andamento di questo spettro, detto spettro di emissione, in cui l'intensità della radiazione aumenta con la frequenza fino a raggiungere un picco per poi diminuire.

Essa prevede che l'intensità debba aumentare in modo direttamente proporzionale con il quadrato della frequenza della radiazione (curva tratteggiata).

Teoria dei quanti di Planck e la «radiazione del corpo nero»

L'energia (luce) è emessa o assorbita sotto forma di unità discrete (quanto o fotone).

$$E = h \times \nu$$



$$E = h \times \frac{c}{\lambda}$$

Costante di Planck (h)

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

La quantità minima di energia che può essere associata ad un'onda elettromagnetica di frequenza ν

Teoria dei quanti di Planck e la «radiazione del corpo nero»

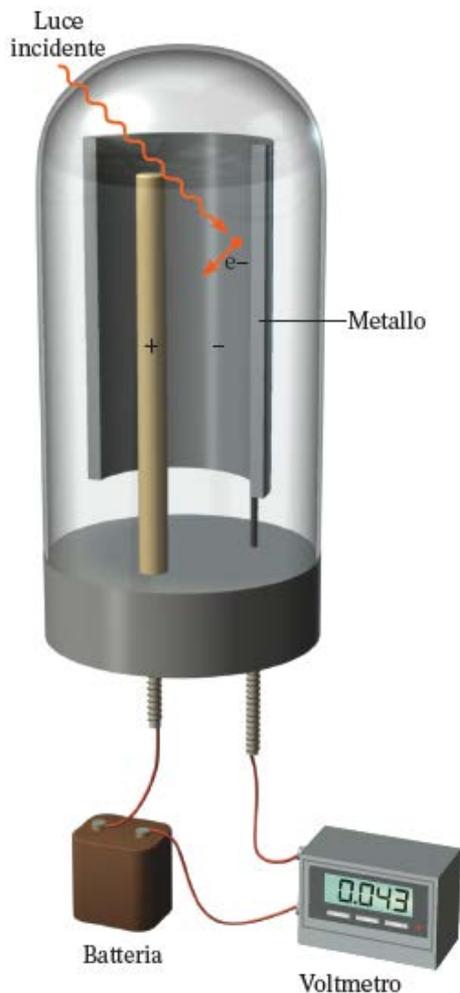
Quando si riscalda un corpo metallico, i suoi atomi si comportano come tanti oscillatori le cui frequenze saranno tutte multiple del più piccolo valore consentito e si distribuiranno secondo la legge di distribuzione di Boltzman.

Ossia ad ogni temperatura la maggior parte degli oscillatori vibrerà alla frequenza più probabile di energia che assume il sistema in quelle condizioni e l'intensità della radiazione dipenderà dal numero di oscillatori che vibrano alla stessa frequenza.

All'aumentare della temperatura cresce il valore di frequenza più probabile.

Quindi gli atomi oscillano continuamente emettendo quanti di luce sottoforma di onde elettromagnetiche.

Teoria dei quanti di Planck e l'effetto fotoelettrico



Effetto fotoelettrico:

Quando una superficie metallica viene colpita da una radiazione elettromagnetica di frequenza sufficientemente elevata, si ha l'emissione di elettroni dalla superficie del metallo che vengono anche detti fotoelettroni.

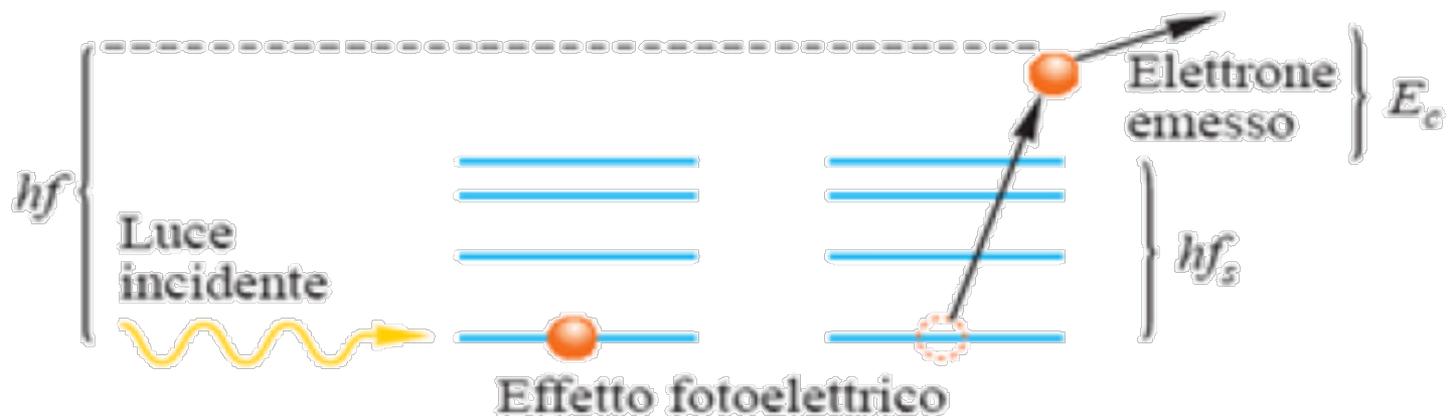
- Si ha emissione di fotoelettroni solo se la frequenza della radiazione incidente è uguale o maggiore ad un valore minimo soglia (caratteristico di ogni metallo)
- L'energia cinetica degli elettroni emessi dipende dalla frequenza della radiazione incidente
- L'intensità della radiazione incidente ha effetto solo sul numero dei fotoelettroni emessi e non sulla loro energia cinetica

Teoria dei quanti di Plack e l'effetto fotoelettrico

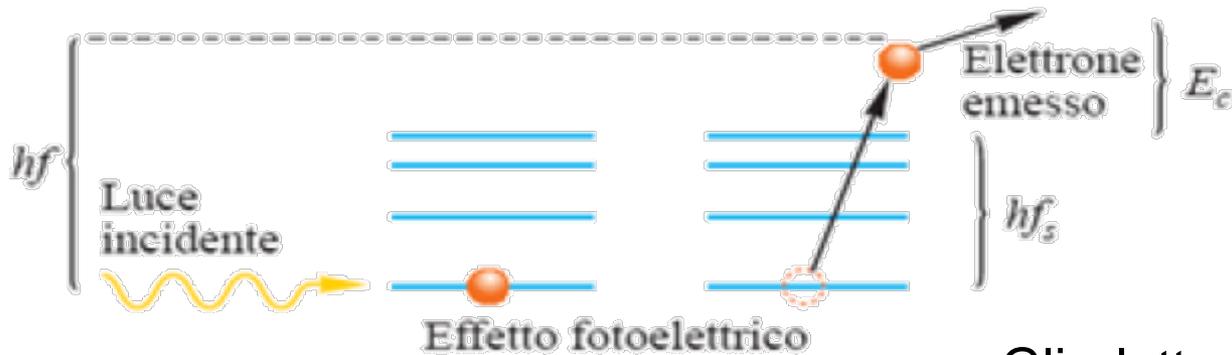
Einstein nel 1905, interpreta il fenomeno ricorrendo ai quanti di Planck



Fascio di luce come un fascio di particelle, i Fotoni (ossia i quanti di luce di Plank)



Equazione fotoelettrica di Einstein



Energia del fotone

$$E = h \times \nu$$

$$h\nu = E_c + W$$

Gli elettroni possono essere espulsi solo quando l'energia della radiazione incidente ($h\nu$) risulta uguale o maggiore del lavoro necessario per la loro estrazione

$$E_c = h\nu - W$$

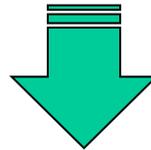
E_c = energia cinetica dell'e emesso; W = funzione lavoro

Quindi è necessario un valore di frequenza sufficientemente alto per poter superare le forze attrattive che trattengono gli elettroni.

Poiché ogni metallo avrà un differente valore di funzione lavoro, differente sarà anche il valore della frequenza soglia a cui si può osservare il fenomeno di emissione.

Equazione fotoelettrica di Einstein

1. L'energia non è una grandezza continua ma è **quantizzata**, cioè può essere ceduta o trasmessa solo in **quantità discrete**, multiplo di un valore fisso detto **quanto**
2. La radiazione elettromagnetica, che in precedenza veniva considerata come un'onda, ha anche una natura corpuscolare



Natura dualistica della luce (e di tutta la materia):

1. natura ondulatoria
2. natura corpuscolare

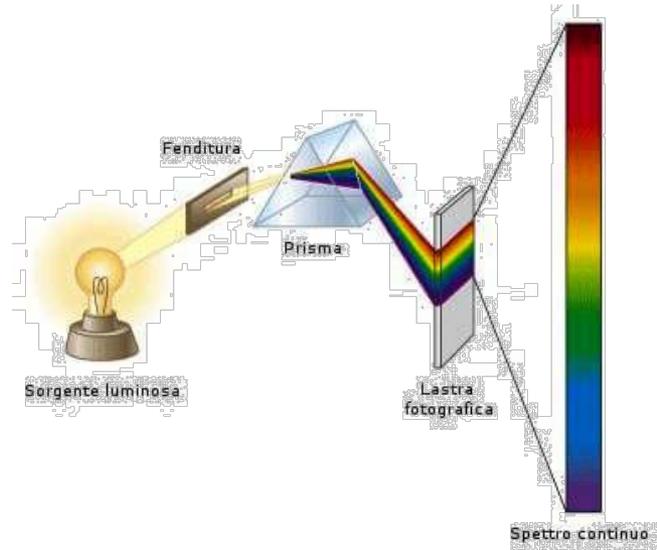
Spettri atomici

Gli spettri atomici sono dovuti all'interazione tra materia ed energia

Corpi solidi



Spettro continuo

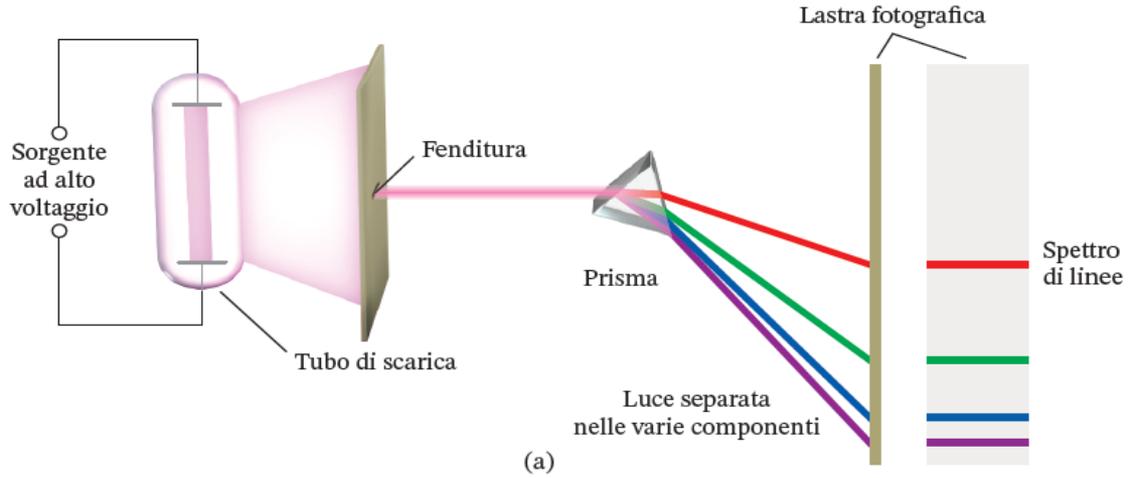


- ✓ Quando una radiazione proveniente da una sorgente luminosa è scomposta nelle diverse lunghezze d'onda che la costituiscono, viene prodotto uno spettro continuo.
- ✓ La radiazione proveniente da un elemento chimico generava uno spettro a righe contenente radiazioni corrispondenti a specifiche lunghezze d'onda

Atomi



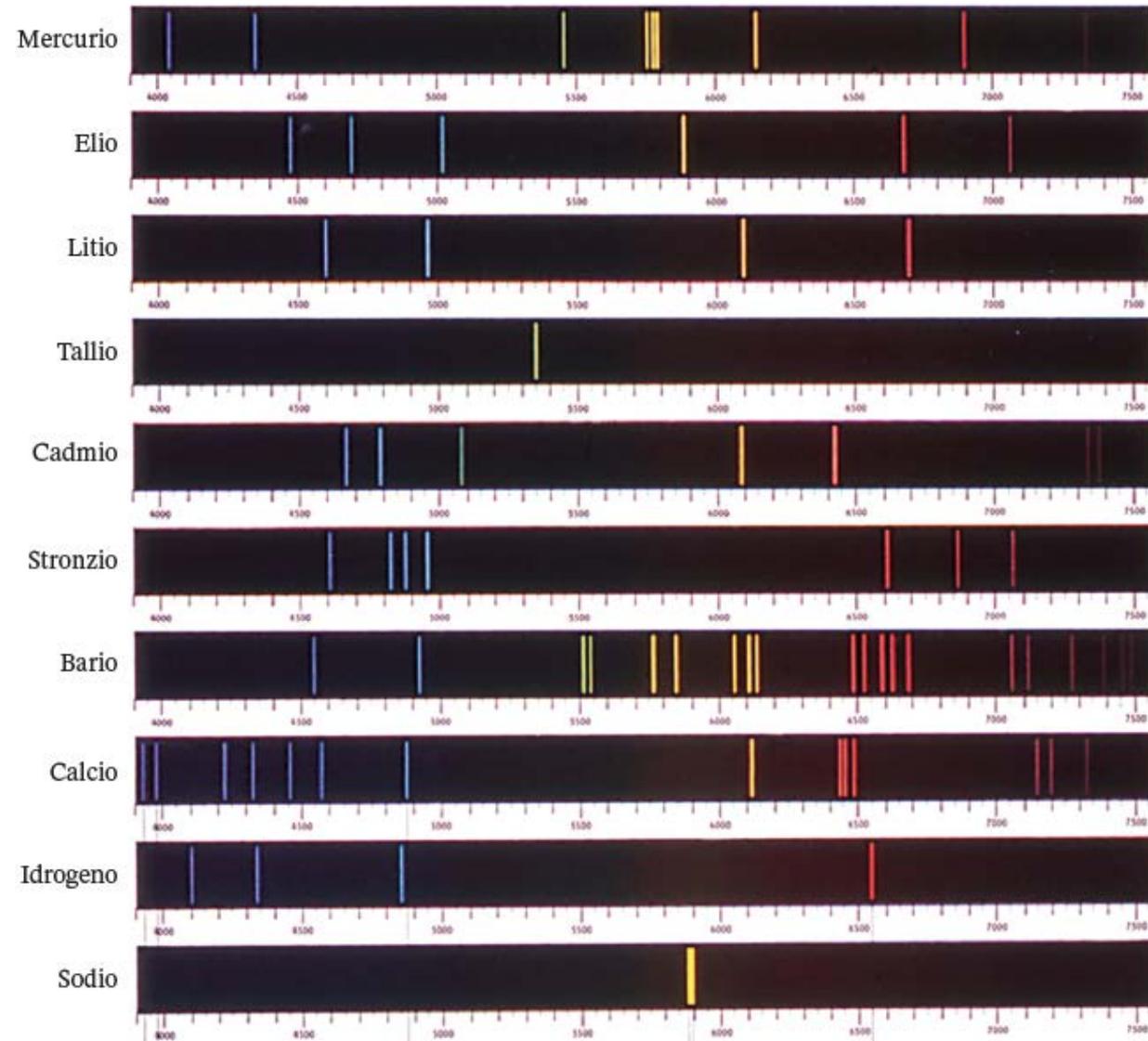
Spettro discontinuo o a righe



Spettro a righe dell'H



Spettri di emissione a linee (luce intensa)



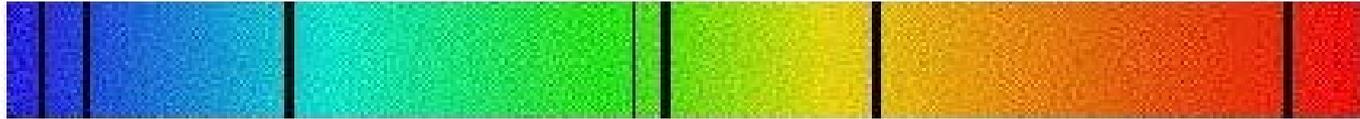
Gli atomi sono in grado di emettere solo alcune frequenze che si manifestano come delle linee luminose su una pellicola fotografica che agisce da rilevatore

Ciascun elemento produce un insieme ben preciso di righe colorate. Le righe colorate (o **righe spettrali**) sono una sorta di **"firma"** dell'atomo

Spettri atomici



Spettro di emissione dell'idrogeno



Spettro di assorbimento dell'idrogeno

Gli atomi, oltre che emettere radiazioni, sono in grado di assorbirle ed il relativo spettro si chiama **spettro di assorbimento**. Confrontando i due spettri, di emissione ed assorbimento, notiamo che gli atomi sono in grado di assorbire le stesse radiazioni che emettono.

Modello Atomico di Bohr (1913)

I POSTULATI

I L'elettrone ruota attorno al nucleo su particolari orbite, dette orbite stazionarie, senza emettere radiazioni

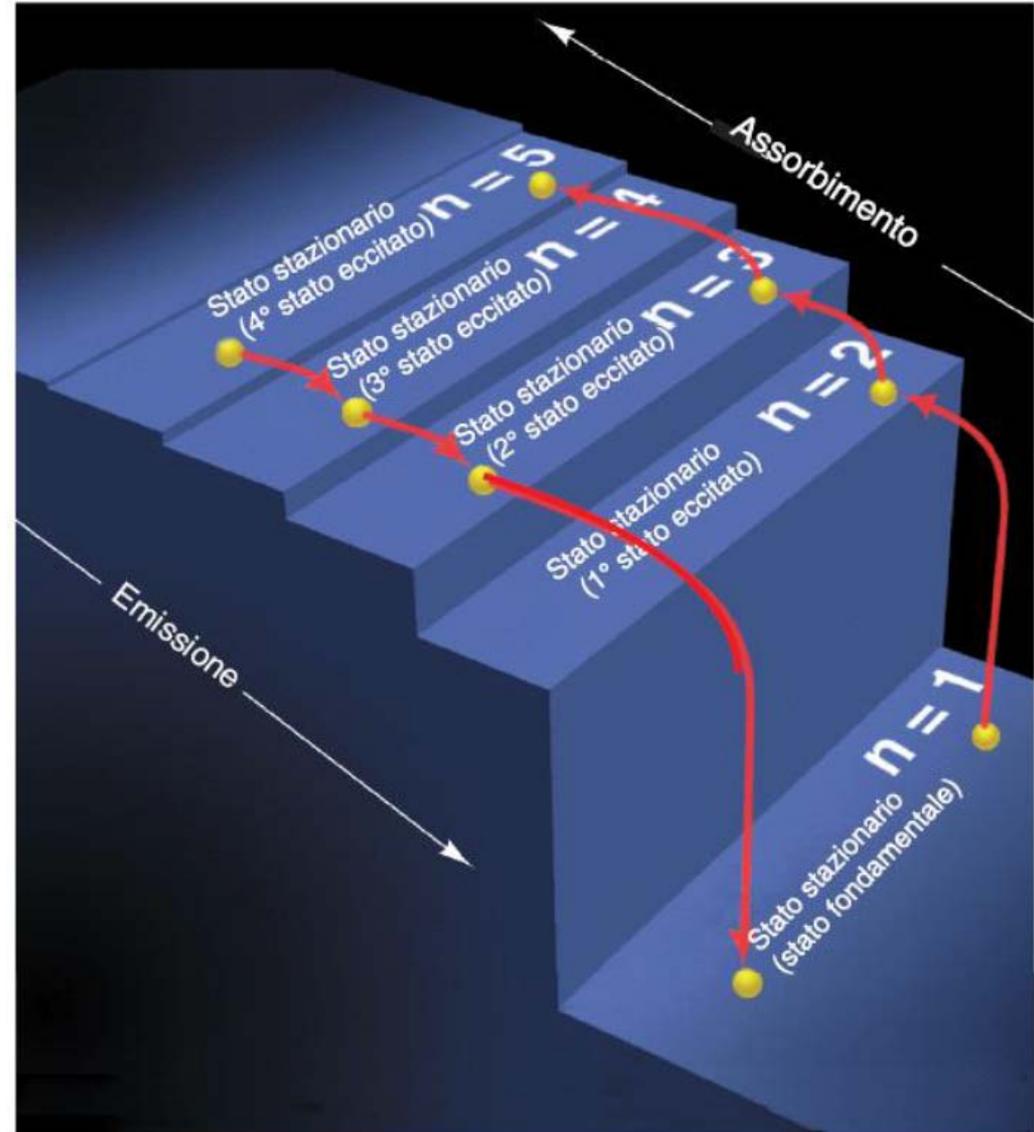


II L'energia dell'elettrone nell'atomo é quantizzata. Essa può assumere soltanto certi valori (quanti di energia), ma non può assumere i valori intermedi fra quelli permessi

Modello Atomico di Bohr (1913)

I POSTULATI

- III L'elettrone può saltare da un'orbita all'altra assorbendo o emettendo una radiazione di energia pari alla differenza di energia tra i due livelli



Modello Atomico di Bohr (1913)

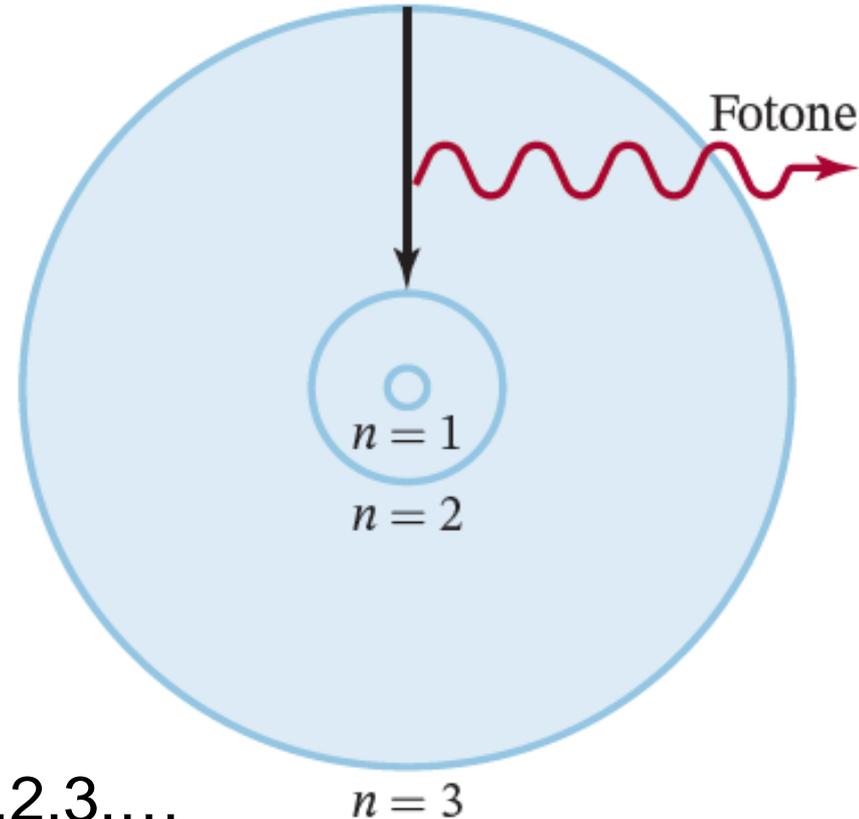
La luce viene emessa quando l'e⁻ passa da un livello ad energia più alta ad un livello ad energia più bassa

Energia che può possedere un e⁻ in un atomo

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

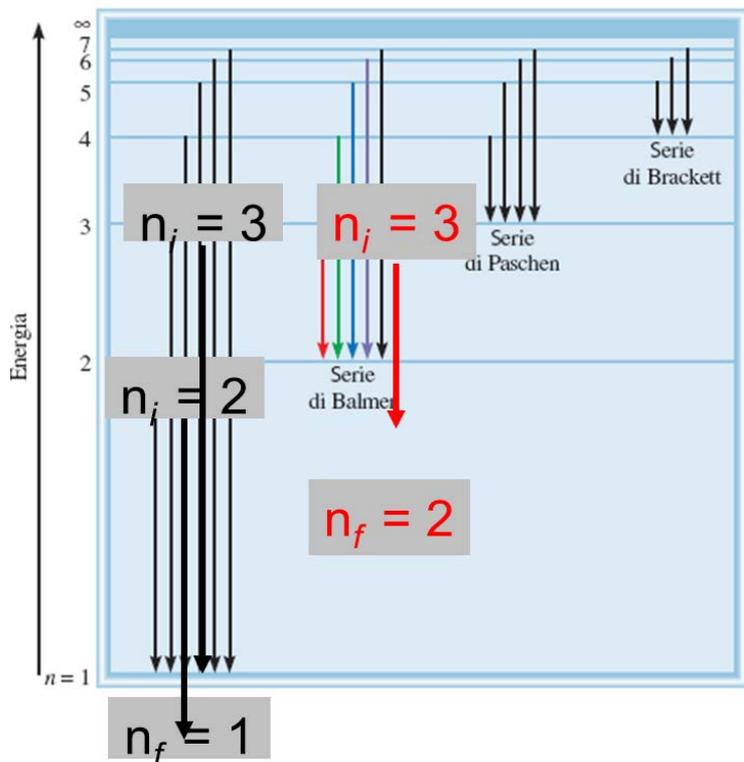
n (numero quantico principale) = 1,2,3,...

R_H (costante di Rydberg) = $2.18 \times 10^{-18} \text{J}$



Il segno negativo è dovuto alla convenzione per cui l'energia di un elettrone in un atomo è più bassa di quella dell'elettrone libero, cioè a distanza infinita dal nucleo

Serie dello spettro di emissione dell'H



$$E_{\text{fotone}} = \Delta E = E_f - E_i$$

$$E_f = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$E_i = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = h \nu$$

Ogni riga dello spettro di emissione corrisponde a una particolare transizione nell'atomo di H

$n_i > n_f \Rightarrow -\Delta E$
emissione **energia liberata**

Tabella 4.1 Le diverse serie nello spettro di emissione dell'atomo di idrogeno

Serie	n_f	n_i	λ Regione dello spettro
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioletto
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visibile e ultravioletto
Paschen	3	4, 5, 6, ...	Infrarosso
Brackett	4	5, 6, 7, ...	Infrarosso

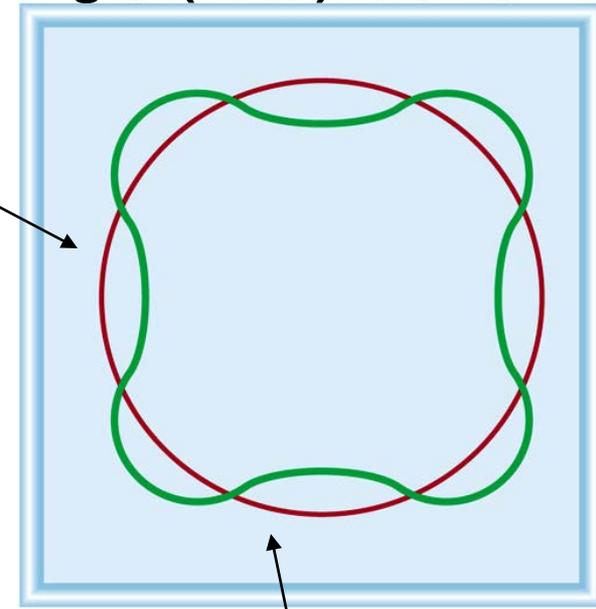
Ha permesso di ottenere tutte le lunghezze d'onda delle righe di emissione dell'H, ma la legge matematica di Bohr non si può applicare agli altri atomi che sono polielettronici.

La natura dualistica dell'elettrone: principio di De Broglie (1924)

Perché l'energia dell'elettrone è quantizzata?

Se le onde possono comportarsi come fasci di particelle, fotoni, allora anche le particelle possono avere proprietà ondulatorie.

orbita



Onda associata all'e⁻

Poiché n è un numero intero, r può avere solo determinati valori interi all'aumentare di n . E poiché l'energia dell'elettrone dipende dalle dimensioni dell'orbita, ossia da r , anche il suo valore è quantizzato

$$2\pi r = n\lambda$$



La natura dualistica dell'elettrone: principio di De Broglie (1924)

Ad ogni corpo materiale di massa m che si muove con una velocità v , si può associare un'onda la cui lunghezza d'onda è inversamente proporzionale al momento della sua quantità di moto. **Per particelle estremamente piccole come gli elettroni, l'aspetto ondulatorio prevale su quello corpuscolare.**

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$

$$mu = \frac{h}{\lambda}$$

u = velocità di e^-
 m = massa di e^-

Possiamo studiare il moto di un elettrone, studiando quello dell'onda ad esso associata

Modello ondulatorio quantomeccanico

Principio di indeterminazione di Heisenberg: non è possibile conoscere con estrema precisione, contemporaneamente la posizione e la quantità di moto di una particella.

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx h$$

*h = costante di Plank
p = quantità di moto
x = posizione*



Attraverso l'onda è possibile ricavare solo la probabilità di trovare l' e⁻ in un certo punto dello spazio intorno al nucleo

Modello ondulatorio quantomeccanico

Riassumendo...

Gli elettroni hanno una duplice natura: corpuscolare e ondulatoria (Einstein e De Broglie)

Gli elettroni in un atomo possono assumere solo determinati valori di energia (Plank)

Per gli elettroni non è possibile parlare di traiettorie e la sua posizione nell'atomo è un concetto solo probabilistico (Heisenberg)



Meccanica quantistica

**Equazione d'Onda di
Schrodinger**

Ψ Funzioni d'onda  **ORBITALI ATOMICI**

Tutti i possibili modi di muoversi dell'elettrone intorno al nucleo

Equazione d'Onda di Schrodinger

Nel 1926 Schrodinger scrisse un'equazione che descriveva sia la natura corpuscolare sia quella ondulatoria dell'elettrone e^-

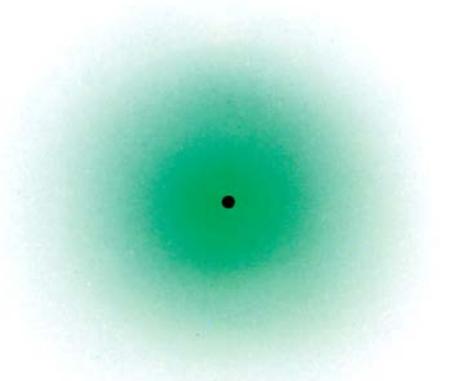
La Funzione d'onda (Ψ) descrive:

1. l'energia di e^- con una data Ψ
2. la probabilità di trovare e^- in un determinato volume di spazio

La probabilità di trovare l'elettrone in una certa regione è proporzionale al quadrato della Ψ

Il posto più probabile di trovare un fotone è dove l'intensità è più grande, cioè Ψ^2 è più grande.

DENSITA' ELETTRONICA



ORBITALI ATOMICI

La funzione d'onda di un elettrone in un atomo è l'ORBITALE ATOMICO

$$\Psi = \text{fn}(\mathbf{n}, l, m_l, m_s) \quad \text{NUMERI QUANTICI}$$

NUMERI QUANTICI FONDAMENTALI

numero quantico principale n

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$$

Definisce I LIVELLI ENERGETICI

Più grande è n e Maggiore è la distanza di e^- dal nucleo

ORBITALI ATOMICI

$$\Psi = f(n, l, m_l, m_s)$$

numero quantico angolare l

per un dato valore di n , $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

$$n = 1, l = 0$$

$$n = 2, l = 0 \text{ oppure } 1$$

$$n = 3, l = 0, 1, \text{ oppure } 2$$

Definisce il numero di
SOTTOLIVELLI di energia

Definisce la diversa forma spaziale
dell'orbitale

Sono dei diagrammi della superficie limite
che racchiudono la densità elettronica

simbologia

$l = 0$ orbitale s

$l = 1$ orbitale p

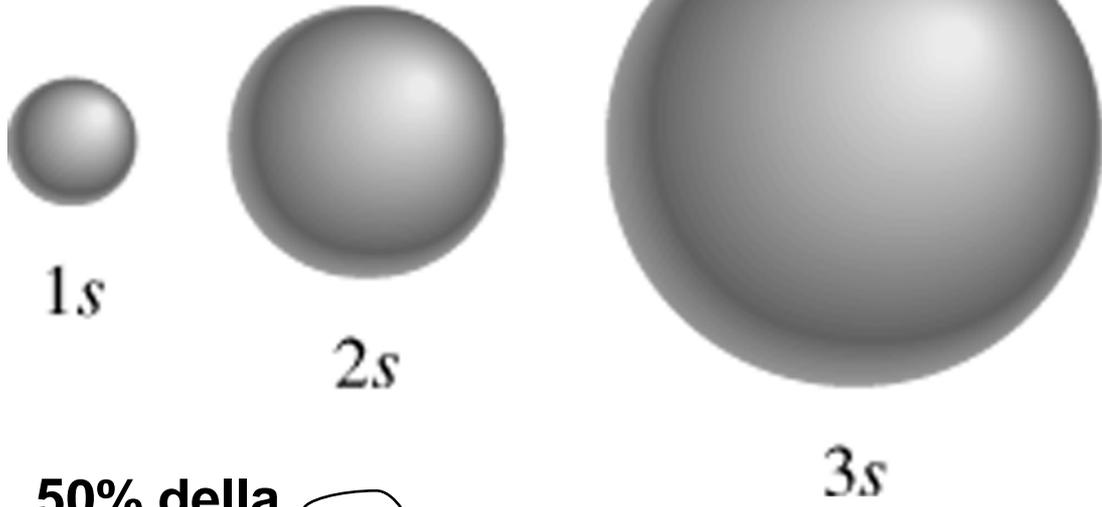
$l = 2$ orbitale d

$l = 3$ orbitale f

Rappresentazione spaziale

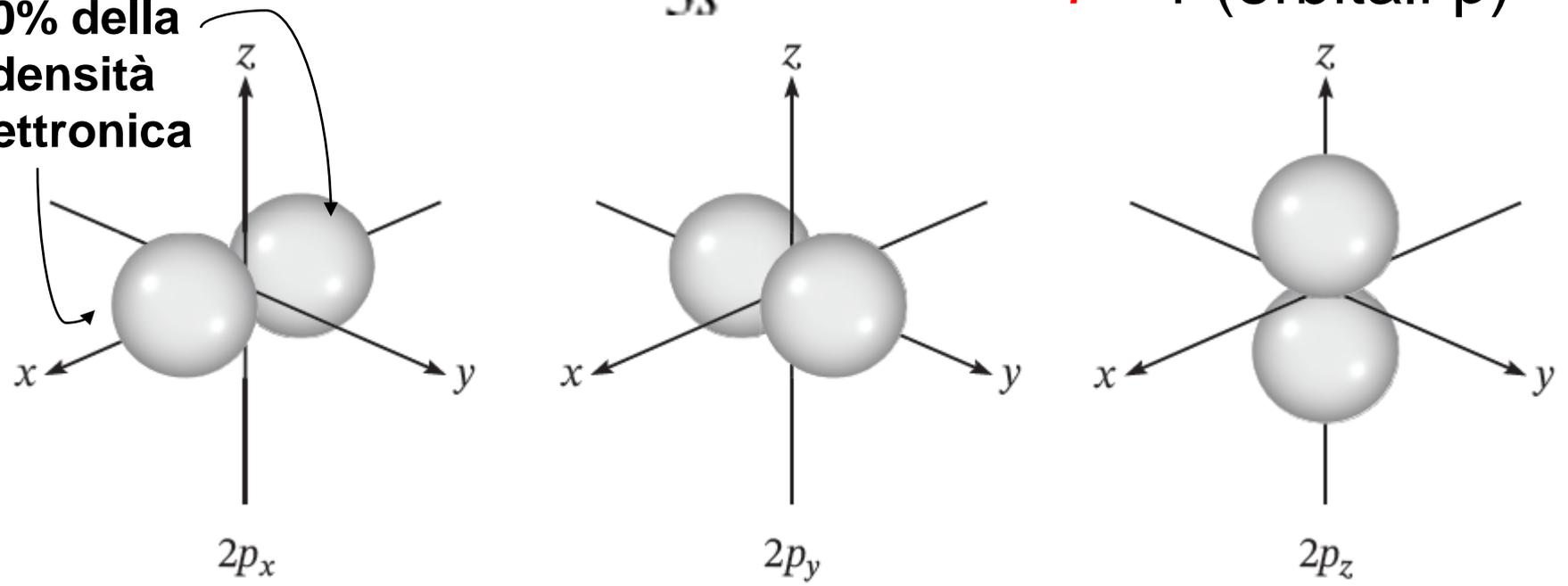
$l = 0$ (orbitali s)

90% della densità elettronica



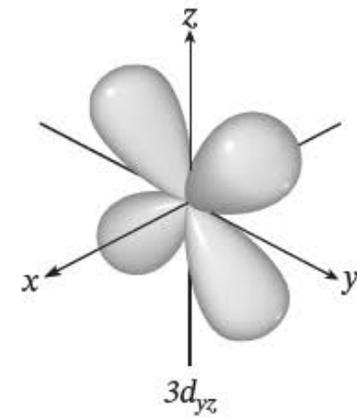
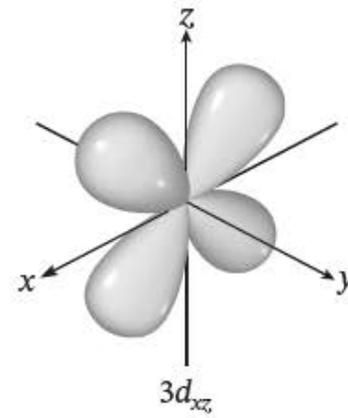
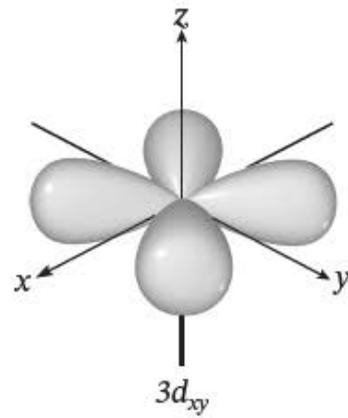
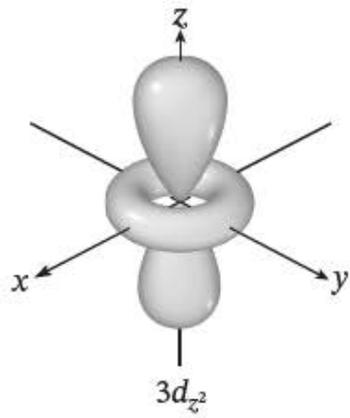
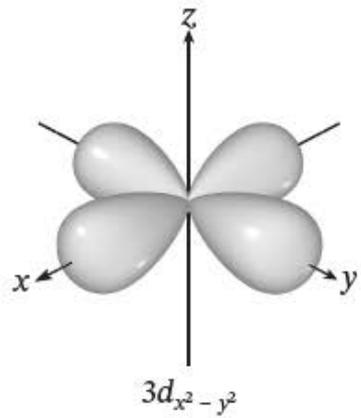
50% della densità elettronica

$l = 1$ (orbitali p)



Rappresentazione spaziale

$l = 2$ (orbitali d)



ORBITALI ATOMICI

$$\Psi = \text{fn}(n, l, m_l, m_s)$$

numero quantico magnetico m_l

per un dato valore di l

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

$$n=1 \longrightarrow \Psi(1,0,0) \text{ ossia } l=0 \quad m=0$$

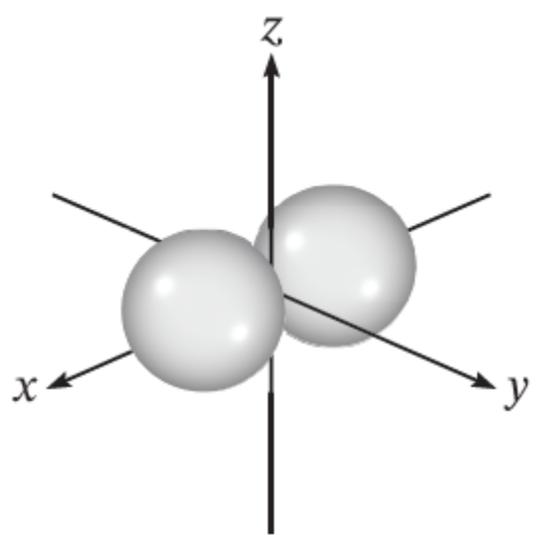
$$n=2 \longrightarrow \begin{array}{ll} l=0 & m=0 \\ l=1 & m= \left. \begin{array}{l} -1 \\ 0 \\ +1 \end{array} \right\} \end{array}$$

Orientamento degli orbitali nello spazio
Numero di orbitali in un sottolivello

ORBITALI ATOMICI

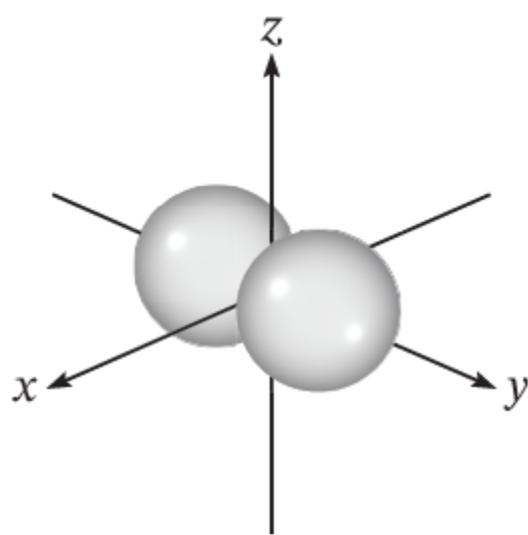
Tabella 4.2 Relazione tra i numeri quantici e gli orbitali atomici

n	ℓ	m_ℓ	Numero di orbitali	Sigla dell'orbitale atomico
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0, 1	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0, 1	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz},$ $3d_{x^2-y^2}, 3d_z^2$
.
.
.



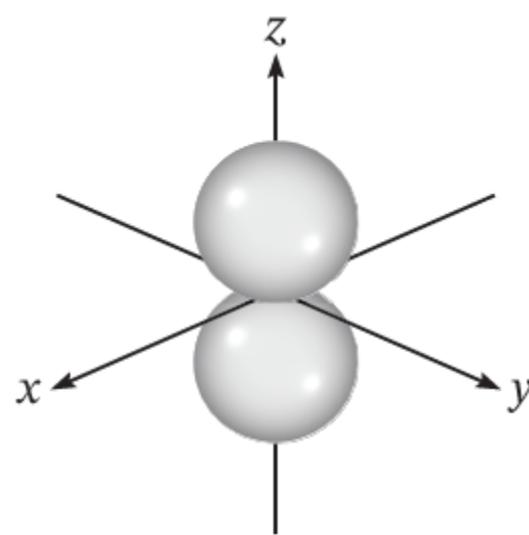
$2p_x$

$m_l = -1$



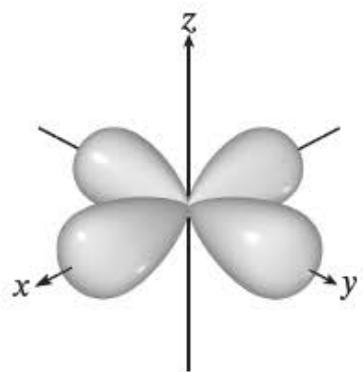
$2p_y$

$m_l = 0$



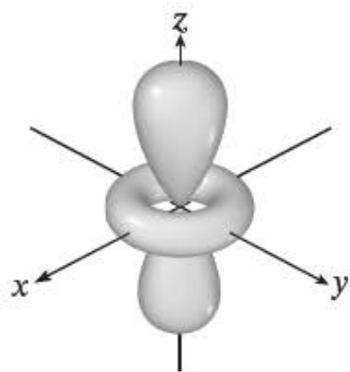
$2p_z$

$m_l = 1$



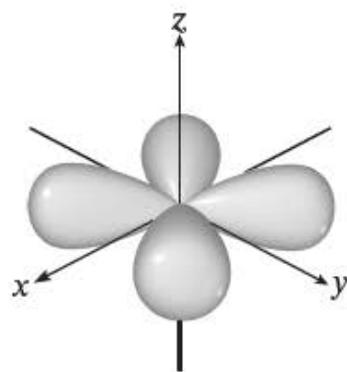
$3d_{x^2-y^2}$

$m_l = -2$



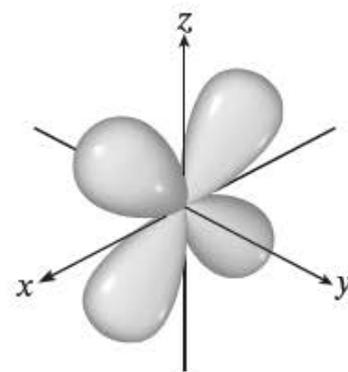
$3d_{z^2}$

$m_l = -1$



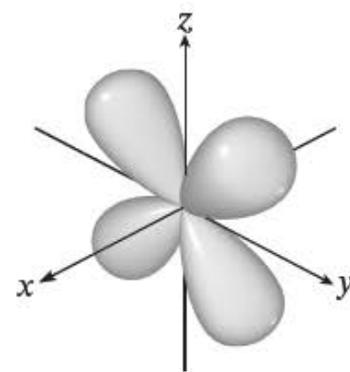
$3d_{xy}$

$m_l = 0$



$3d_{xz}$

$m_l = 1$



$3d_{yz}$

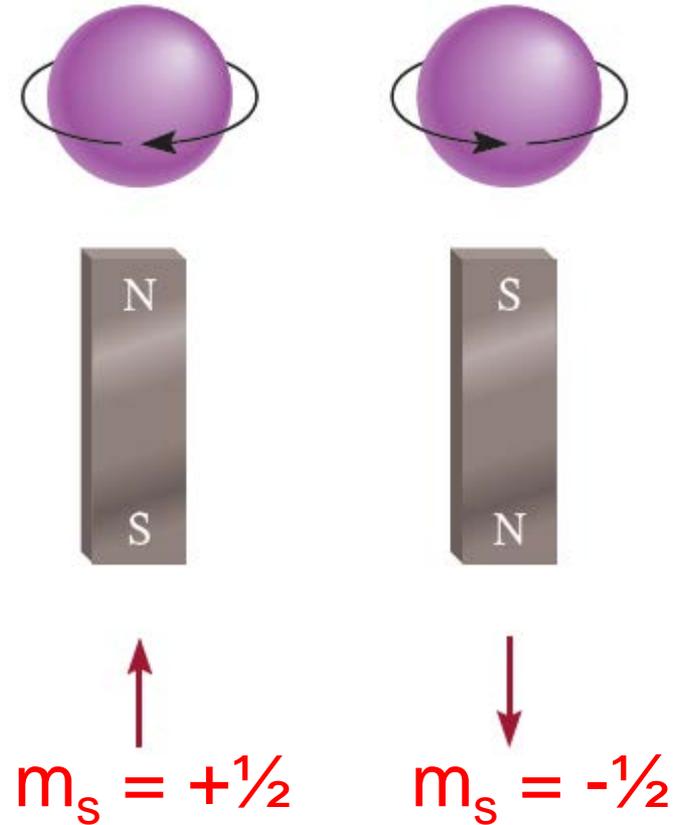
$m_l = 2$

ORBITALI ATOMICI

$$\Psi = \text{fn}(n, l, m_l, m_s)$$

numero quantico di spin m_s

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$$

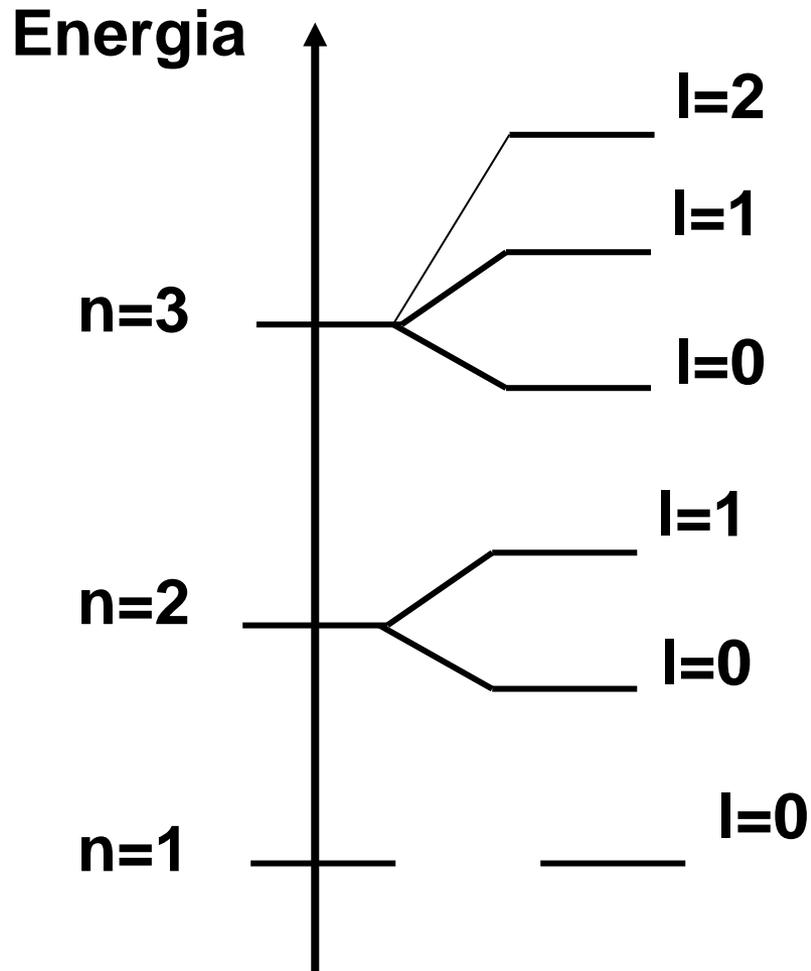


Non dipende dagli altri numeri quantici

Determina il modo in cui gli elettroni sono disposti in un orbitale

ORBITALI ATOMICI

Livelli energetici degli orbitali negli atomi polielettronici

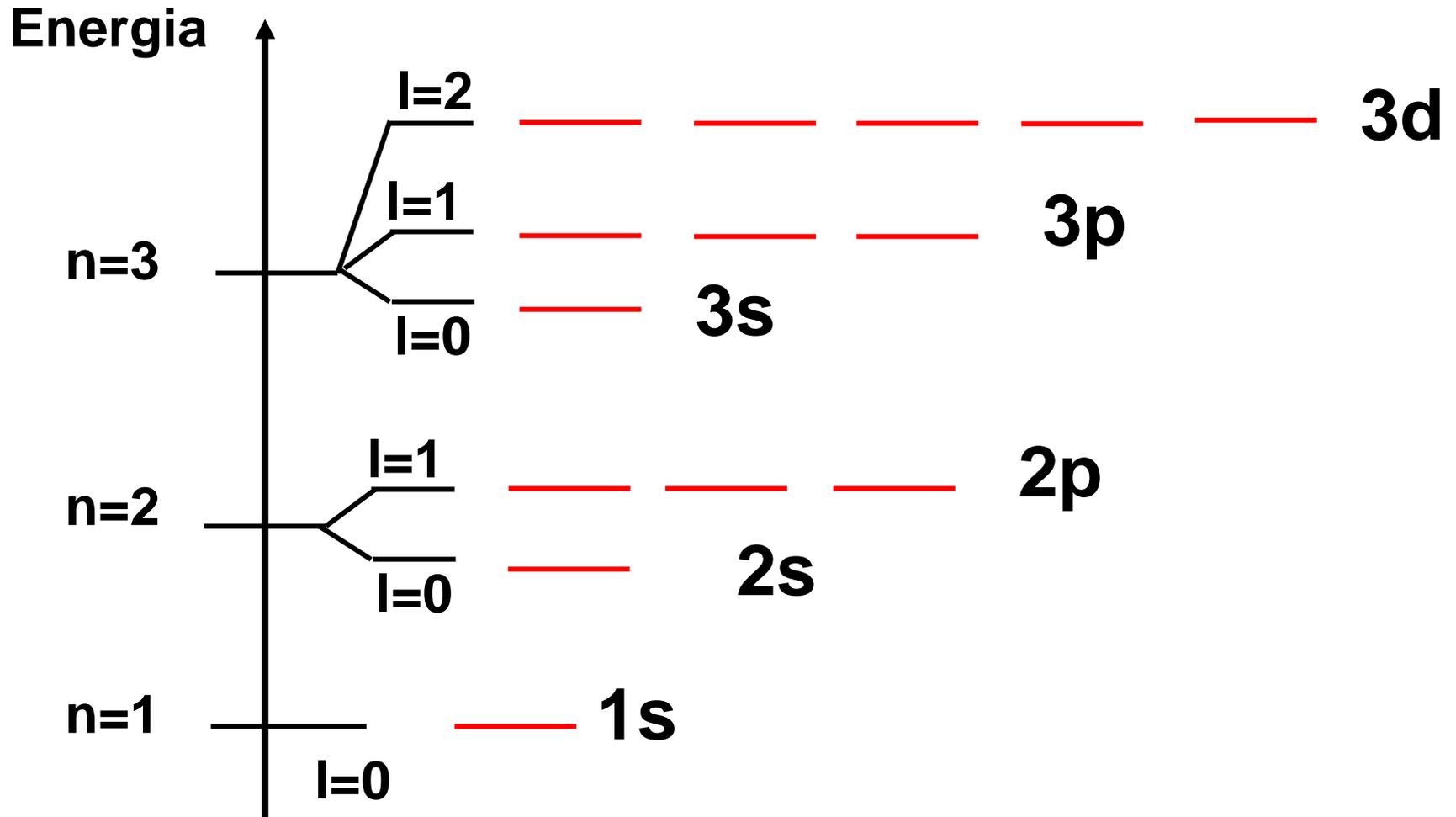


$$E = f(n, l)$$

I sottolivelli di uno stesso livello hanno diversa energia.

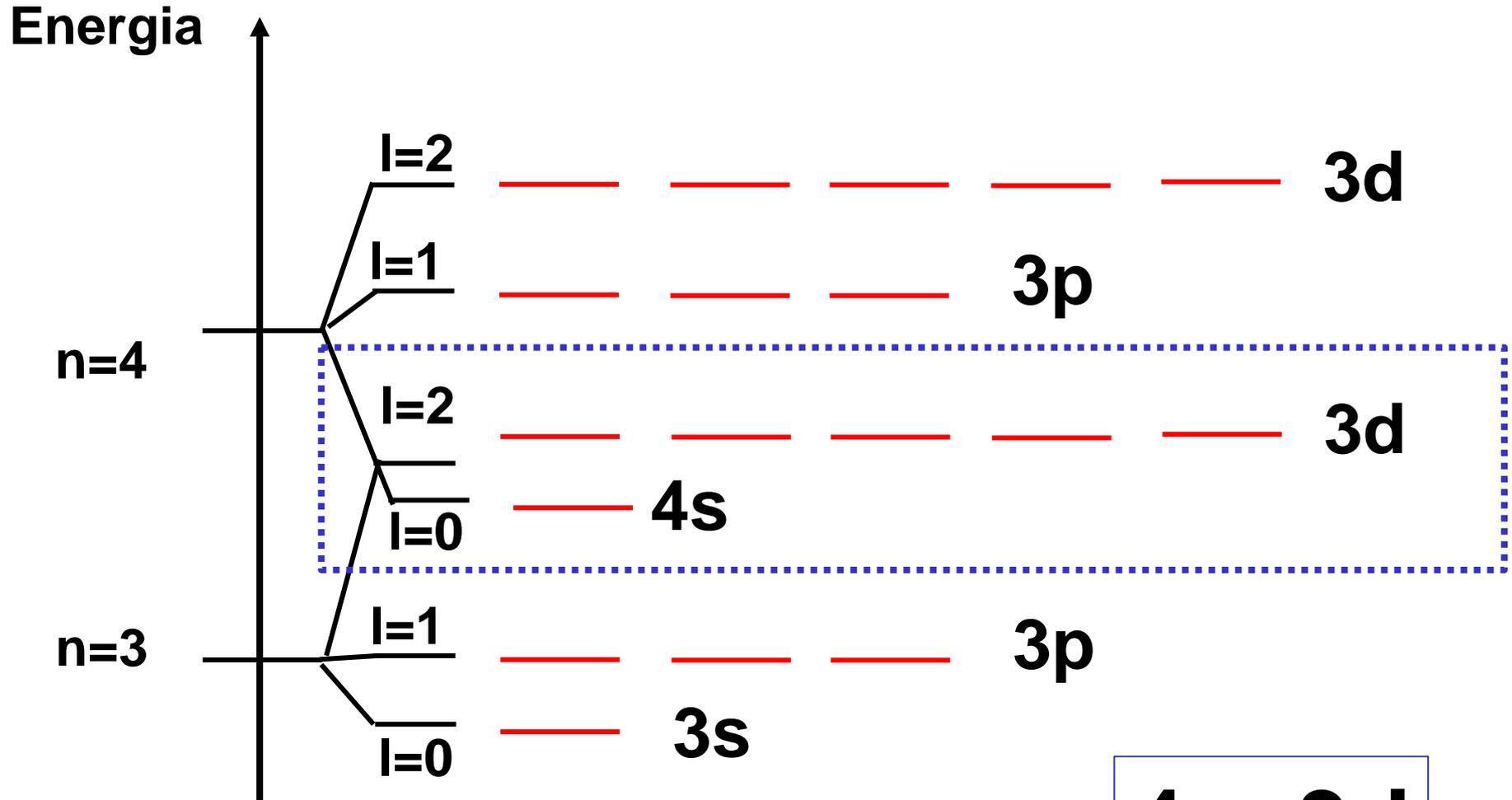
ORBITALI ATOMICI

Livelli energetici degli orbitali negli atomi polielettronici

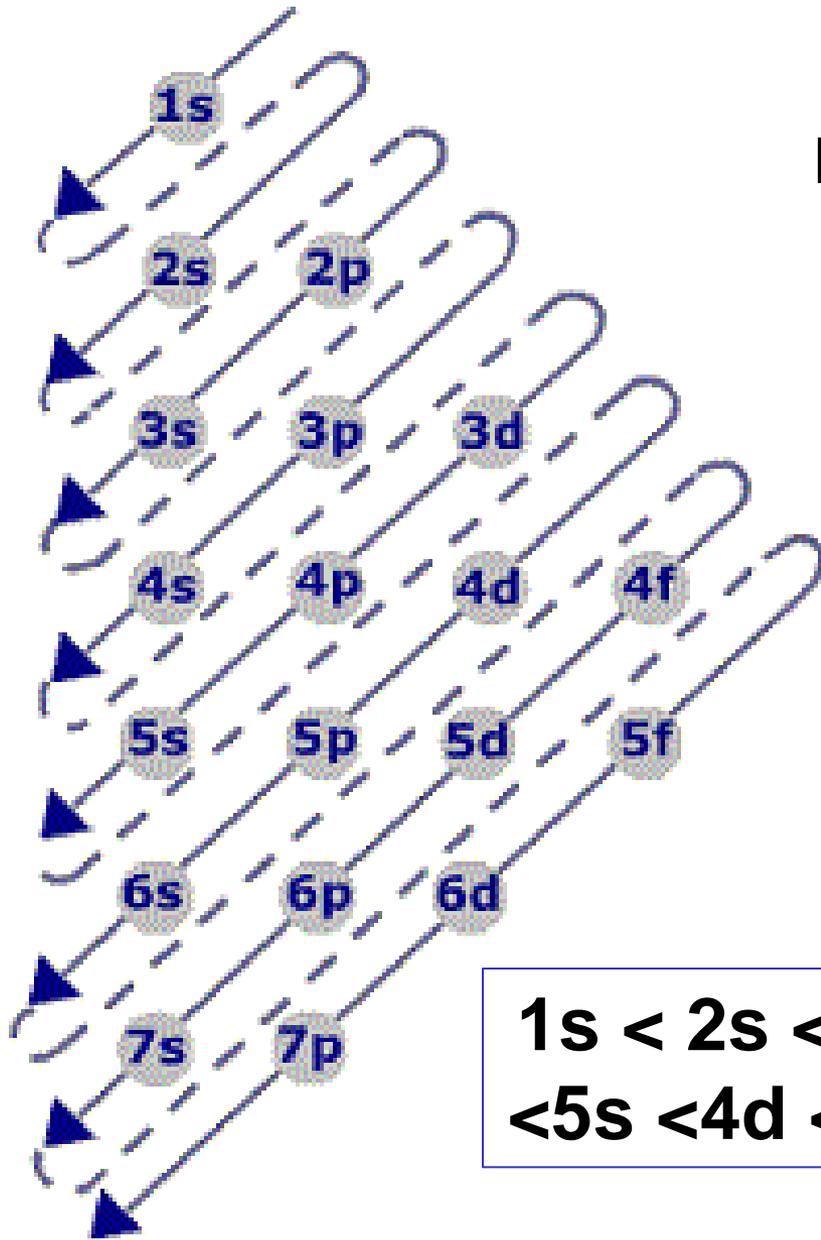


ORBITALI ATOMICI

Livelli energetici degli orbitali negli atomi polielettronici



ORBITALI ATOMICI



REGOLA DELLA DIAGONALE

$$5s < 4d$$

$$5p < 4f$$

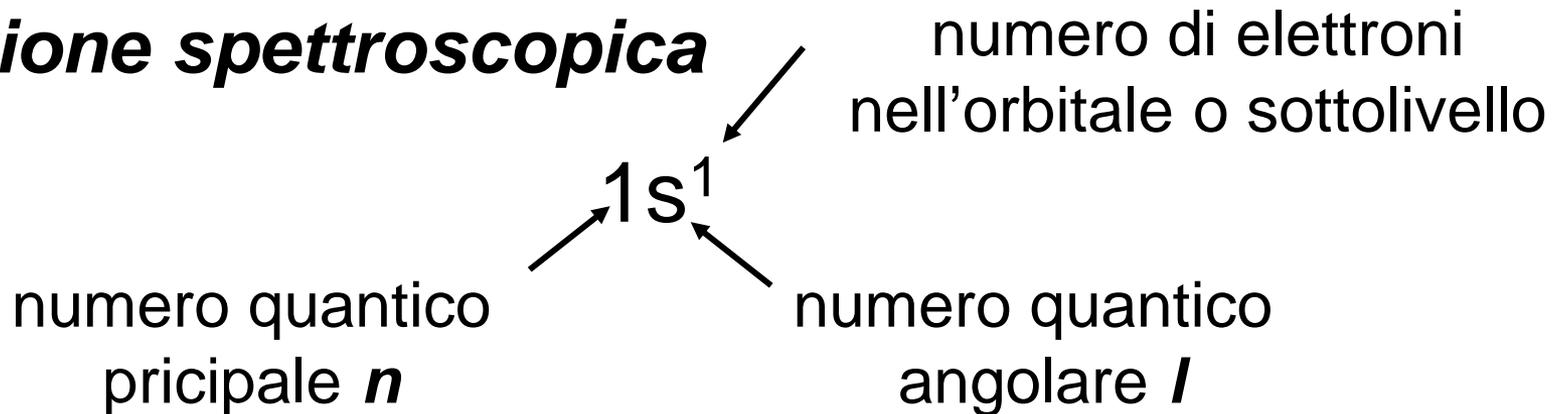
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s \dots$$

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

Come si distribuiscono gli elettroni sugli orbitali

La **Configurazione Elettronica** definisce come gli elettroni sono distribuiti tra i vari orbitali atomici di un atomo.

Notazione spettroscopica



Notazione a box

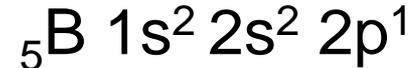


CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

Come si distribuiscono gli elettroni sugli orbitali

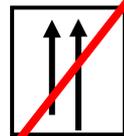
REGOLE DI AUFBAU

1. Gli elettroni in condizioni normali (non eccitati) tendono ad occupare gli orbitali a più bassa energia; quindi gli orbitali si vanno a riempire secondo la regola della diagonale.

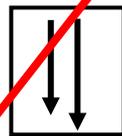


2. Ogni orbitale può ospitare al massimo due elettroni ed essi devono essere accoppiati, ossia con numeri di spin opposti
(**Principio di esclusione di Pauli**)

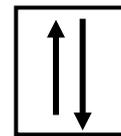
He



$1s^2$



$1s^2$



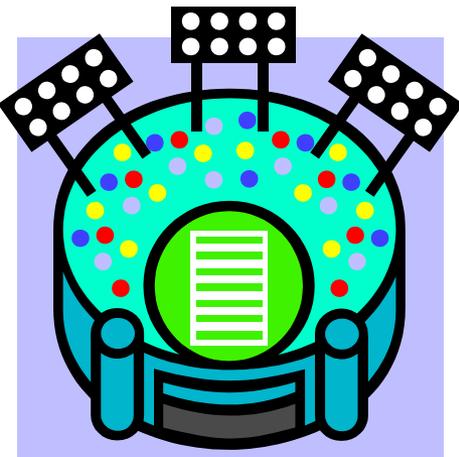
$1s^2$

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

$$\Psi = \text{fn}(n, l, m_l, m_s)$$

L'esistenza (e l'energia) di un elettrone in un atomo è descritta da un **unico** valore della sua funzione d'onda Ψ .

Principio di esclusione di Pauli – In un atomo non esistono due elettroni con gli stessi quattro numeri quantici.



Ogni posto è identificato univocamente (E, R12, S8)

Ogni posto può essere occupato da una sola persona alla volta.

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

$$\Psi = f(n, l, m_l, m_s)$$

Livello – elettroni con lo stesso valore di n

Sottolivello – elettroni con lo stesso valore di n e l

Orbitali – elettroni con lo stesso valore di n , l , e m_l



Quanti elettroni può ospitare un orbitale?

se n , l , e m_l sono fissati, allora $m_s = \frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$

$\Psi = (n, l, m_l, \frac{1}{2})$ oppure $\Psi = (n, l, m_l, -\frac{1}{2})$

Un orbitale può ospitare 2 elettroni



Quanti orbitali 2p ci sono in un atomo?

$n=2$



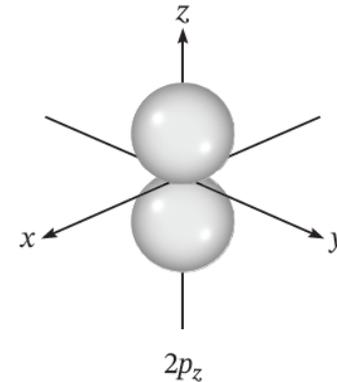
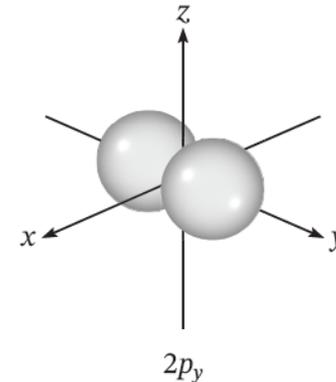
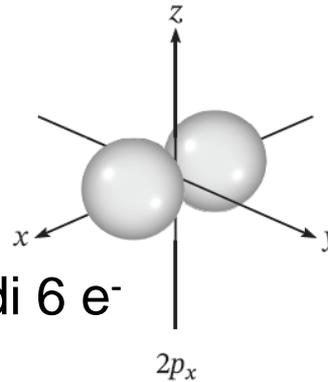
2p



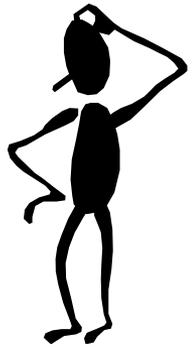
$l=1$

Se $l = 1$, allora $m_l = -1, 0$, oppure $+1$

3 orbitali



che possono ospitare un totale di 6 e⁻



Quanti elettroni si possono disporre nel sottolivello 3d?

$n=3$



3d



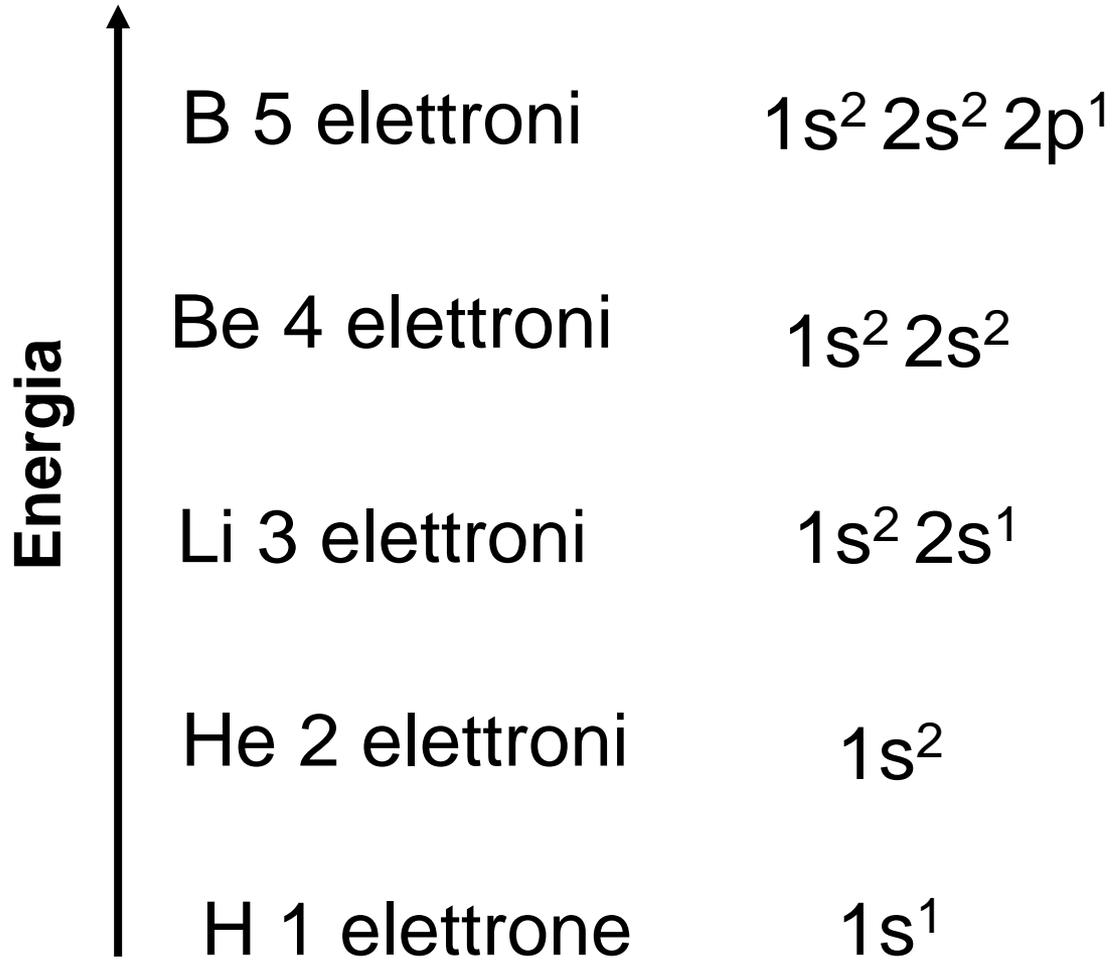
$l=2$

Se $l = 2$, allora $m_l = -2, -1, 0, +1$, oppure $+2$

5 orbitali che possono ospitare un totale di 10 e⁻

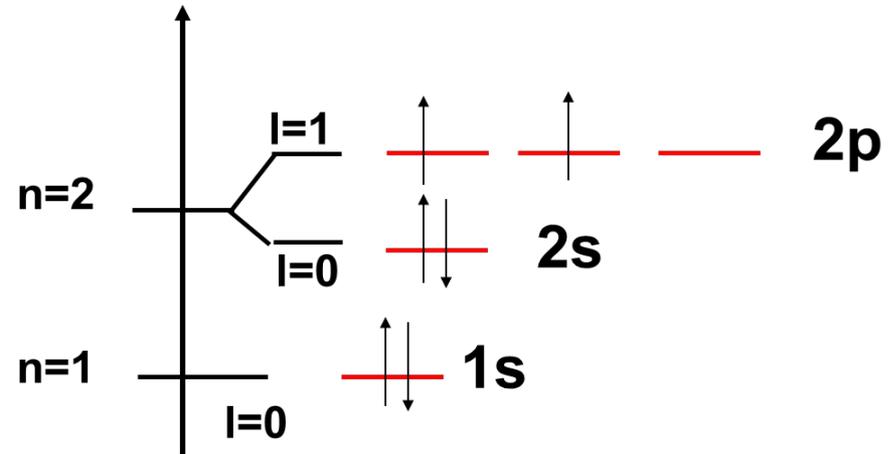
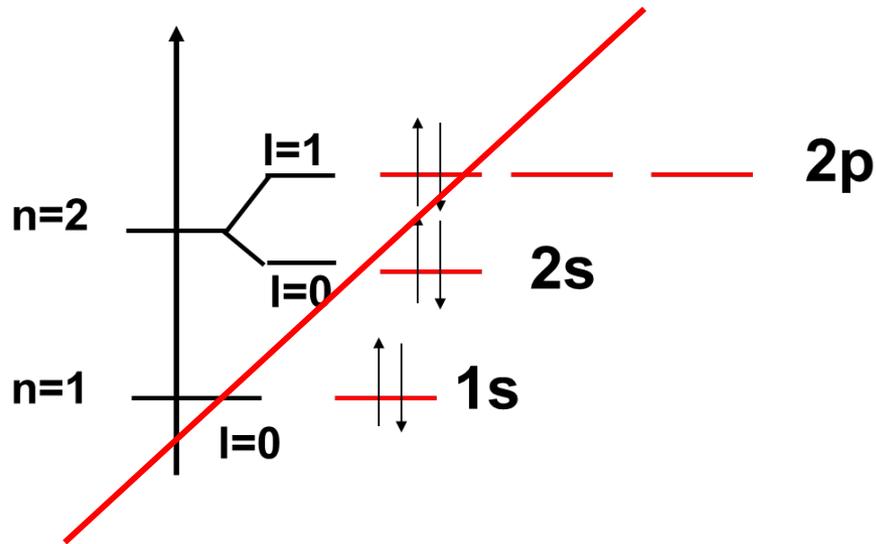
CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

REGOLE DI AUFBAU



CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

REGOLE DI AUFBAU

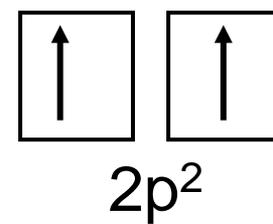
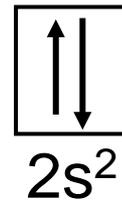
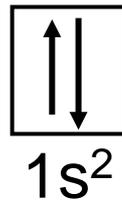
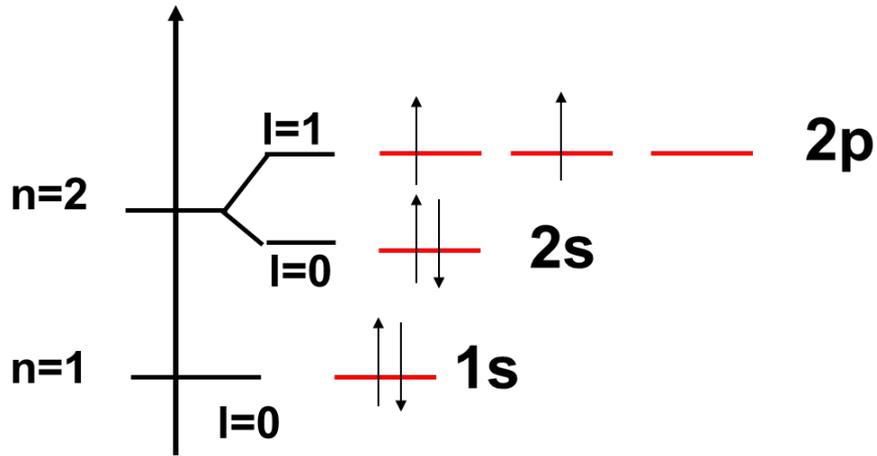


3. Regola di Hund o della massima molteplicità di Spin: ogni volta che ci sono orbitali isoenergetici, gli elettroni prima di accoppiarsi nello stesso orbitale, tendono a distribuirsi negli orbitali isoenergetici vuoti, mantenendo paralleli i loro spin.

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

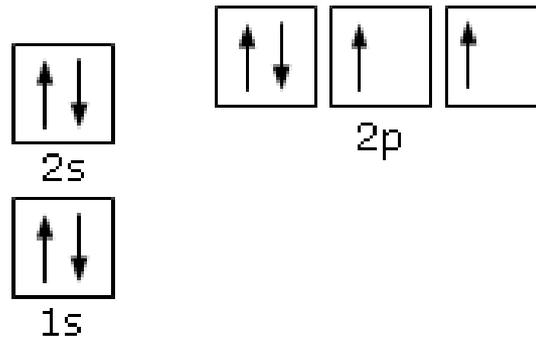
REGOLE DI AUFBAU

${}^6\text{C}$



La Configurazione Elettronica definisce come gli elettroni sono distribuiti tra i vari orbitali atomici di un atomo.

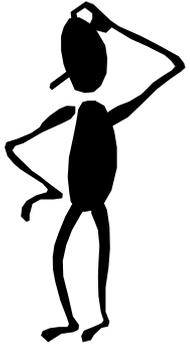
Applicando dunque le **3 regole di Aufbau** possiamo ottenere la configurazione elettronica dell'**Ossigeno (Z = 8)**. I suoi 8 elettroni si distribuiranno secondo il seguente schema



La configurazione elettronica dell'Ossigeno può essere riassunta in modo sintetico scrivendo gli elettroni ad esponente degli orbitali che li contengono



in cui i numeri ad esponente indicano quanti elettroni sono sistemati in quei particolari orbitali.



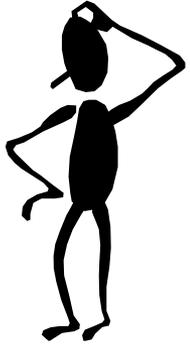
Qual è la configurazione elettronica di Mg?

Mg 12 elettroni

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $2 + 2 + 6 + 2 = 12$ elettroni

Abbreviato come $[\text{Ne}]3s^2$ $[\text{Ne}] 1s^2 2s^2 2p^6$



Quali sono i possibili numeri quantici per l'ultimo elettrone (il più esterno) di Cl?

Cl 17 elettroni $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $2 + 2 + 6 + 2 + 5 = 17$ elettroni

L'ultimo elettrone è addizionato all'orbitale 3p

$n = 3$ $l = 1$ $m_l = -1, 0, \text{ or } +1$ $m_s = \frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$